

**THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, PRODUCTION THEREOF,  
AND GAS-BARRIER FILM THEREFROM**

Patent Number: JP8053572  
Publication date: 1996-02-27  
Inventor(s): KAWAI MICHIO; others: 01  
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP  
Requested Patent: ☐ JP8053572  
Application Number: JP19940189384 19940811  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08K7/00; C08K3/32; C08K3/34; C08L101/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP3296100B2

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain a thermoplastic resin composition in which a laminar silicate salt or a laminar phosphate salt is dispersed in a thermoplastic resin in a finely cleaved state, thus is useful as a film or the like because it is excellent in balance in mechanical properties, resistance to heat distortion and gas barrier properties.

**CONSTITUTION:**This composition comprises (A) a thermoplastic resin, for example, polypropylene resin or polyamide resin and (B) a laminar compound selected from a laminar silicate salt and a laminar phosphate compound having a substantially inactive compound (preferably an organic onium ion having 12 C or more alkyl group) between layers wherein the amount of component B is 0.01-40wt.% calculated as ash and more than 40wt.% of component B is dispersed in component A in 0.05-10nm thickness. This composition is obtained in a powdery composite form by loading stress and compression force of higher than 500sec<sup>-1</sup> shear rate to a powdery mixture of components A and B simultaneously at a temperature lower than the softening point of component A.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53572

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/00	K C J			
3/32	K A G			
3/34	K A H			
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-189384	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月11日	(72) 発明者	川井 道生 神奈川県横浜市区鶴志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	加和 学 神奈川県横浜市区鶴志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 聡司

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびこの樹脂組成物よりなるガスバリアー性フィルム

(57) 【要約】

【目的】 層状珪酸塩または層状りん酸塩が、微細劈開状態で分散している熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) 熱可塑性樹脂と、(b) 層状化合物とからなる熱可塑性樹脂組成物において、(b) 成分が層間に実質的に非反応性の化合物を有する層状珪酸塩または層状りん酸塩から選ばれたものであり、灰分量として特定量含み、かつ、特定の範囲で微細劈開状態で分散している熱可塑性樹脂組成物の発明である。

【構成】 この熱可塑性樹脂組成物からは、機械的物性のバランス、耐熱変形性、ガスバリアー性、表面平滑性に優れた成形品が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂と層状化合物とからなる熱可塑性樹脂組成物において、この層状化合物は層間に実質的に非反応性の化合物を有する層状珪酸塩または層状りん酸塩から選ばれたものであり、かつ、灰分として 0.01～4.0重量%の範囲で含んだものであり、マトリックスの熱可塑性樹脂に前記層状化合物の40重量%以上が厚さ0.05～10nmの範囲で分散されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 層状化合物の層間に有する非反応性の化合物が、有機オニウムイオンであることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 有機オニウムイオンが、炭素数12以上のアルキル基を有するものであることを特徴とする請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリーレンスルフィド系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂のいずれから選ばれたものであることを特徴とする、請求項1ないし請求項3いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂であることを特徴とする、請求項1ないし請求項3いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミド系樹脂が、芳香族ポリアミド類であることを特徴とする請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂と層状化合物との粉体混合物に、熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件下で、剪断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  以上の剪断および圧縮力を同時に印加して粉体複合体、またはこの粉体複合体にさらに熱可塑性樹脂を溶融混合することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物より成形されてなることを特徴とするガスバリアフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびこの樹脂組成物よりなるガスバリアフィルムに関する。さらに詳しくは、層状珪酸塩または層状りん酸塩が、マトリックスの樹脂に微細な劈開状態で分散した熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、成形用樹脂材料の物性を改質する目的で、原料樹脂にフィラーを添加することは広く行われている。例えば、最終的に得られる製品を強化したり、

製品フィルムの滑り性を改良する目的でタルク、雲母、ガラスフレーク等の層状化合物が添加されている。しかし、こうした従来技術によると、製品の比重が増加する、成形表面の平滑性が低下する、製品の靱性が低下する、等の欠点があった。こうした欠点の改良策として、フィラーのアスペクト比の向上、または微分散化、即ち、層状化合物の場合にはその薄層化により、改善することができると考えられている。

【0003】 こうした層状化合物の薄層化の試みとして、特開昭48-103653号公報にポリアミド成形品製造の任意の段階に有機ベントナイトを添加分散する方法が、特開昭51-109998号公報、特開昭62-74957号公報などにポリアミドとこれにイオン結合した陽イオン交換性層状珪酸塩からなる組成物とその製造方法が、それぞれ開示されている。これらの刊行物に開示されている方法により、例えばナイロン6樹脂への分散性を大幅に向上させることができるが、特定の酸性処理を行った層状珪酸塩をε-カプロラクタムの溶融重合系へ添加するという、限られたプロセスに適合する技術であり、また柔軟性の低下をきたし、例えばフィルム用途でのヒートシール性、取扱いに問題を生ずる場合もあった。

【0004】 また、特開平3-62846号公報には、熱可塑性芳香族ポリエステルに、有機オニウムイオンを結合した陽イオン交換性層状珪酸塩と相溶化剤とを混合した組成物が開示されているが、この珪酸塩のマトリックス樹脂への分散は必ずしも十分ではなく、また分散を向上させるために相溶化剤を添加することがあり、この相溶化剤の添加により、靱性が低下することがあった。

さらに、特開平5-306370号公報には、マトリックスとなるポリアミド樹脂中に、層状りん酸塩を単位層レベルで分散させた組成物が開示されているが、成形性の点で十分とは言えなかった。

【0005】 一方、本発明者らは、特願平5-245199、特願平5-245200、特願平6-4069、特願平6-22832において、有機オニウムイオンをインターカレーションした陽イオン交換性層状珪酸塩を、マトリックスとなる各種熱可塑性樹脂に溶融混合した樹脂組成物が提案されている。これらで提案されている技術は、溶融混練という汎用的な手段の適用が可能なものであるが、マトリックス樹脂中での珪酸塩の分散は必ずしも十分ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記熱可塑性樹脂マトリックスへの層状化合物の分散技術の現状に鑑み、マトリックスとなる各種の熱可塑性樹脂に層状珪酸塩または層状りん酸塩を微細な劈開状態で分散した、熱可塑性樹脂組成物を提供すること、その製造方法、およびその用途を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の諸問題を解消すべく鋭意検討した結果、特定の微分散技術を用いることにより、層状化合物が従来になく微細な劈開状態でマトリックスに分散され、弾性率や靱性などの機械的強度に優れるほか、ガスバリア性にも優れた成形品が得られる新規な熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明は上記課題を解決するために、請求項第1項に記載の発明においては、熱可塑性樹脂と層状化合物とからなる熱可塑性樹脂組成物において、この層状化合物は層間に実質的に非反応性の化合物を有する層状硫酸塩または層状りん酸塩から選ばれたものであり、かつ、灰分として0.01〜40重量%の範囲で含んだものであり、マトリックスの熱可塑性樹脂に前記層状化合物の40重量%以上が厚さ0.05〜10nmの範囲で分散されているという手段を講じているものである。また、請求項第7項に記載の発明においては、熱可塑性樹脂と層状化合物との粉体混合物に、熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件下で、剪断速度500sec<sup>-1</sup>以上の剪断および圧縮力を同時に印加して粉体複合体、またはこの粉体複合体にさらに熱可塑性樹脂を溶融混合するという手段を講じているものである。さらに、請求項第8項に記載の発明においては、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物より形成されるガスバリアフィルムという手段を講じているものである。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必須成分として、(a)熱可塑性樹脂と(b)層状化合物との2成分を含んでいる。本発明において、(a)成分としての熱可塑性樹脂は、(b)成分としての層状化合物を微分散させるマトリックスとしての機能を果たす。熱可塑性樹脂の種類には特に制限はなく、(b)成分としての層状化合物を微分散させ、好ましい効果が特に期待されるものとして、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリーレンスルフィド系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂などが挙げられる。

【0010】ポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンを遷移金属触媒の存在下、付加重合して得られる重合体である。かかる重合体はメチレン炭素の一つおきにメチル基が結合した構造であるが、該メチル基の結合した炭素元素は不斉中心であるためその連鎖の立体規則性により、シンジオタクチック、アイソタクチック、アタクチック等の分類が可能である。これらいずれの立体規則構造のものでもよく、複数種を併用することもできる。またポリプロピレン系樹脂は、分岐構造を有するものであってもよい。

【0011】ポリプロピレン系樹脂は、その製造や使用する触媒に特に制限はなく、ツィンガー・ナック系触

媒、メタロセン系触媒等、公知の任意のものが使用できる。なお、これらのポリプロピレン系樹脂の分子量には特に制限はなく、メルトインデックスが0.1〜500の通常範囲のものが好ましく用いられ、特に0.5〜300の範囲のものが好ましい。

【0012】ポリアミド系樹脂とは、主鎖中にアミド結合(—NHCOO—)を含み加熱溶融できる重合体であり、脂肪族ポリアミド類と芳香族ポリアミド類とがある。脂肪族ポリアミド類の具体例としては、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、共重成分として二酸化脂肪酸を含む共重合ポリアミド、ポリヘキサメチレンセバミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカノラクタム(ナイロン11)、ポリドデカノラクタム(ナイロン12)等が挙げられる。

【0013】芳香族ポリアミド類の具体例としては、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とメタキシレンジアミンとから得られるポリアミド、共重成分として1,3-フエニレンジオキシベンジ酸を含む共重合ポリアミド等が挙げられる。これらは単独でも複数種を併用することもできる。

【0014】脂肪族ポリアミド類の中では、ナイロン6、ナイロン66は、それ自身が靱性と剛性のバランスの点で優れているため好適である。また、芳香族ポリアミド類の中では、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、および共重成分として1,3-フエニレンジオキシベンジ酸を含む共重合ポリアミド、などはガスバリア性が優れている点で好適である。

【0015】ポリアミド系樹脂の分子量には特に制限はなく、通常は、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が0.5〜5.0の範囲で選ぶことができ、靱性および成形性の観点から選ぶと、0.8〜4.0の範囲のものが特に好ましい。

【0016】芳香族ポリカーボネート系樹脂とは、多価フェノール類を共重成分として含有しても良い1種以上のビスフェノール類と、ビスアリルカーボネート、ビスアリールカーボネート、ホスゲン等の炭酸エステル類との反応により製造される重合体である。芳香族ポリカーボネート系樹脂は、その製造方法に制限はない。例

0.5~3.0 dl/gの範囲のものである。極限粘度がこの範囲よりも小さいと靱性が極端に低下し、逆にこの範囲よりも大きい場合には溶解粘度が大きすぎて成形に支障を来すため好ましくない。

【0020】ポリアセタル系樹脂とは、次式、すなわち、 $-O-(C-HR)-$ 、 $-[式中、Rは水素原子または炭素原子に1～5の炭化水素基、nは自然数である。]$ で示されるオキシアルキレン骨格の繰り返し単位を主体とする重合体であり、その製造方法には制限はなく、代表的な重合体としてポリオキシメチレンが挙げられ、通常トリオキサゲンの開環重合により製造される。また、主鎖の大部分がオキシメチレン連で構成されるポリアセタル系ポリオキシマリン<sup>1)</sup>使用で、公知の方法で架橋またはグラフト変性したもので熱可塑性を有する限り、使用可能である。ポリアセタル系樹脂は、単独でも複数の併用でもあってもよい。本発明で用いられるポリアセタル樹脂の分子量には特に制限はなく、好ましくはメルトインデックスが1～2.5の範囲で揃うことができる。更に好ましくは5～2.5の範囲のものである。

20 【0021】 ポリフェニルエーテル系樹脂とは、ベンゼン環残基がエーテル結合を介して結ばれた重合体であり加熱溶融できるものである。これらはフェノール類またはその反応性誘導体を原料として、公知の方法、例えば酸触媒性溶媒を用いた酸素または酸含有化合物がガスによる酸化カプリング重合等によって製造される重合体である。このフェノール類および重合酸塩等の具体例は、例えは特開平4-239029号等に述べられているが、代表的なフェノール類としてはフェノール、 $\alpha$ -ナフチール、2,6-キシレンール、2,5-キシレンール、2,3,6-トリメチルフェノール等のメチルフェノール類が挙げられ、これらフェノール類は単独あるいは種以上の組み合わせとして用いても良い。最も一般的なのはポリフェニルエーテル樹脂としてはポリ(2,6-ジメチルフェノール-1,4-フェニレン)エーテル、またはこれを主構造とする共重合体が挙げられる。ポリフェニルエーテル系樹脂も、単独でも複数種を併用することもできる。

【0022】本発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の分子量には、特に制限はなく、通常0.6 g/dl濃度のクロロホルム溶液の25℃での極限粘度 $[\eta]$ が0.2~0.6 dl/gの範囲内で選ばれ、靱性および成形性の点から、0.35~0.55 dl/gの範囲内で選ぶのが好ましい。

**[0023]** ポリアリレーンスフィド系樹脂は、芳香族残基がチオエーテル結合を介して結ばれた重合体であり、加熱溶融できるものである。こうした重合体構造の具体例と製造方法は、例えば特開平５-１９４８５１号公報に詳述されている。本発明において好適に用いられる主鎖構造は、次式、すなわち、 $-(-S-O-)$ 一。

一、式中、Φはフェニル基を、—は各導線の端り返

しを意味する自然数である。] で表されるポリフェニレンスルフィドと、次式、すなわち、 $-(S-\phi-)_m-(S-O_2-\phi-)_n$ 。[式中、 $\phi$  はフェニレン基を、 $m$  と  $n$  は各構造の繰り返しを意味する自然数であり、 $m$  と  $n$  で表される各繰り返し単位はランダム配列あるいはブロックを構成する配列いずれであってもよい。] で表されるポリフェニレンスルフィドスルホンである。これらは単独でも複数種を併用することもできる。

【0024】ポリアリーレンスルフィド系樹脂の分子量は、特に制限はなく、通常は重量平均分子量にして 10,000~500,000 の範囲で選ぶことができる。融性および成形性の観点から、より好ましくは 30,000~300,000 の範囲のものである。この重量平均分子量は、ゲルパーメーションクロマトグラフィ (GPC) により求めることができるが、例えばポリフェニレンスルフィドの場合には、1-クロロナフタレンを展開溶媒として用いることができる。

【0025】アクリル系樹脂とは、アクリル酸またはそのエステル類、メタクリル酸またはそのエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリル酸誘導体の単独重合体または共重合体である。アクリル酸誘導体としては、例えば日刊工業新聞社刊の「プラスチック材料講座」第 16 巻等に記載されている。代表的なものとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0026】アクリル系樹脂の製造方法には特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の任意の形態によるラジカル重合により製造される。代表的なアクリル系樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂は、単独でも複数種の併用であってもよい。本発明に用いられるアクリル系樹脂の分子量に特に制限はなく、通常はメルトインデックスが 1~20 の範囲のものが好ましく、5~15 の範囲のものが更に好ましい。

【0027】スチレン系樹脂とは、スチレン誘導体の単独重合体およびスチレン誘導体を主成分としこれと共重合可能なビニル化合物との共重合体樹脂を言う。かかるスチレン誘導体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビシナフタレン、 $p$ -クロロスチレン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができる。共重合可能なビニル化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェ

ニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。上記芳香族ビニル化合物などを重合させる際に、ゴム成分を共存させることもできる。

【0028】スチレン系樹脂の製造法には、特に制限はなく、従来から知られている塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合、乳化-塊状重合等の任意の形態によるラジカル重合により製造される。代表的なスチレン樹脂としては、ポリスチレン (PS)、ゴム強化ポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS 樹脂)、アクリロニトリル-アブタジエン-スチレン共重合体 (ABS 樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体 (AAS 樹脂)、アクリロニトリル-EPM-DM-スチレン共重合体 (AES 樹脂) などが例示でき、これらは単独でも複数種の併用であってもよい。スチレン系樹脂の分子量に特に制限はなく、メルトインデックスが 0.5~2.0 の範囲のものが好ましく、特に 5~20 の範囲のものが好ましい。

【0029】上記(a)成分としての熱可塑性樹脂は、ビーズ、グラム、粉米などの粒粒体であり、平均粒径が 0.5~1,000  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。中でも、0.5~500  $\mu\text{m}$  の範囲のものが好ましく、更に好ましいのは 0.5~100  $\mu\text{m}$  の範囲のものである。(a)成分としての熱可塑性樹脂は、単独でも異種のものを複数種併用することもできる。また(a)成分は上に例示したものに限られるものではなく、本発明の主旨を損なわない限り、例示しなかった他の熱可塑性樹脂を併用することもできる。

【0030】本発明において、(b)成分としての層状化合物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物に微分散し、組成物の機械的強度、耐熱性を向上させ、かつ、この組成物からフィルムに加工したときに、フィルムのヒートシール性、フィルムの表面平滑性を悪化させず、フィルムのガスバリア性を向上させる機能を果たす。(b)成分としての層状化合物は、層状硅酸塩または層状リニ酸塩のいずれであり、劈開性を有するものである。ここで劈開性とは、層状化合物が剥離等の外部応力により 10 nm 以下の厚さの層状構造を新たに形成するという性質のことである。従って本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いられる層状化合物は、周期構造の繰り返し単位長が 10 nm 以下であることが望ましく、更に、かかる周期構造が比較的小さな解離エネルギーを有する相互作用、例えば van der Waals 力、イオン結合、水素結合等により維持されていることが最も望ましく、天然品、合成品のいずれでもよい。

【0031】(1)層状硅酸塩としては以下のものが挙げられる。

(a) 1:1 型粘土鉱物、即ち、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、アンチゴナイト、クリソタイル等

(b) 2:1 型粘土鉱物、即ち、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポナイト、パイデライト、スチブナイト、バーミキュライト、等のスメクタイト類、白雲母、金雲母等の雲母類、フッ素金雲母、フッ素白雲母、K型フッ素テニオライト、K型四珪素雲母等の非膨潤性合成雲母類、L型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、L型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母類、マーガライト、パイロフィライト、タルク、緑泥石等

(c) 層状ボリ珪酸塩、即ち、 $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{KHSi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ 、3水塩 (カネマイト)、 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}$ 、5水塩 (マカタイト)、 $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{47}$  の水和物、 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{20}$  の水和物 (マガディライト)、 $\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41}$  の水和物 (ケニヤイト) 等

【0032】(2) 層状りん酸塩としては以下のものが挙げられる。

(a)  $\alpha$ -化合物、即ち、 $\alpha$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1$  水塩、 $\alpha$ - $\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3$  水塩等のジルコニウム塩、 $\alpha$ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha$ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1$  水塩等のチタン塩、 $\alpha$ - $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1$  水塩等の錫塩等

(b)  $\gamma$ -化合物、即ち、 $\gamma$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2$  水塩、 $\gamma$ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma$ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2$  水塩、 $\gamma$ - $\text{Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot 1$  水塩等

(c) 非対称層構造をもつもの、即ち、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_4 \cdot 0.7(\text{HPO}_3)_3 \cdot 0.5$  水塩等。

【0033】上記層状化合物は、単独でも複数種を混合して用いることもできる。これらの層状化合物のうちの機械的強度、弾性率、耐熱変形性の向上の目的では、スメクタイト類、非膨潤性合成雲母類、膨潤性合成雲母類等の陽イオン交換能を有する層状珪酸塩、またはタルクが、効果、経済性、入手容易性の点で優れており、中でもモンモリロナイト、Na型フッ素テニオライトが最適である。また、マトリックスが結晶性樹脂の場合、タルク、カオリナイト等が優れた核剤効果を発現する点で好ましい。ガスバリアー性の向上の目的では、スメクタイト類、膨潤性合成雲母類等の陽イオン交換能を有する層状珪酸塩、層状りん酸塩、層状砒酸塩が好適であり、中でもモンモリロナイト、Na型フッ素テニオライト等の層状珪酸塩、りん酸ジルコニウム等の層状りん酸塩が最適である。

【0034】本発明で用いる層状化合物は、層間に実質的に非反応性の化合物を含む。「実質的に非反応性」とは、層間に含まれる化合物 (以下、ゲストと称する) が、マトリックスとなる熱可塑性樹脂との反応性を有する官能基を持たないか、またはこのような反応性の官能基を持つが立体障害等の理由で、本組成物の加工条件下では実質的にマトリックス樹脂と反応し得ないものであ

ることを意味する。具体的には、有機化合物または分子性化合物を意味する。ここで、有機化合物とは炭素原子を含有する化合物を、分子性化合物とは炭素原子を有しないが分子を形成することのできる化合物を、それぞれ意味する。

【0035】上記のゲストは、層の劈開を阻害する作用、例えば層同士の強固な化学結合による架橋作用等を有さない限り、その種類に制限はない。何故ならば、このゲストの主たる役割は、層の劈開に抵抗する層間の力、例えば層間のイオン結合、水素結合、配位結合、パイ電子相互作用、van der Waals力等を減衰、または実質的に消失させることにあるからである。

【0036】このようなゲストの具体例としては、(a) 層状珪酸塩に対しては、アミン類、アルコール類、尿素、有機オニウムイオン等の有機化合物、または水酸化ニッケル、水酸化アルミニウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウム等の分子性を有する水酸化物、

(b) 層状りん酸塩に対しては、アミン類、アルコール類等のインターカレーション可能な化合物、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のオキシラン類等の層間のりん酸基または重りん酸基による開環反応可能な化合物、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸等の有機ホスホン酸類等の層のりん酸基や重りん酸基と交換反応の可能な化合物が挙げられる。

【0037】これらのゲストのうちの、樹脂組成物の靱性保持と溶融加工時の熱安定性の観点から、好ましいゲストの化学構造としては、一言能性のイオン結合または共有結合のような強固な化学結合により層に固定されるものが挙げられる。より具体的には、イオン結合によるものとしては、陽イオン交換性を有する層状珪酸塩、層状りん酸塩に対する有機オニウムイオン等、および、共有結合性によるものとしては、層状りん酸塩に対するオキシラン類や有機ホスホン酸などが挙げられる。中でも、イオン結合により固定されるものが好ましい。さらに好ましくは、疎水性構造を多く含むもの、例えば、炭素数 12 以上のアルキル基を有する有機オニウムイオンが挙げられる。

【0038】本発明の樹脂組成物が、靱性保持と溶融加工時の熱安定性に優れるのは、層間に固定されたゲストが、マトリックス樹脂との界面の濡れ性を改善することにより、応力印加時の界面での応力集中を緩和し、樹脂組成物の靱性を改善する効果、およびゲストが層に固定されることにより、樹脂組成物の加熱溶融時にも変離しにくくなることによるものと推測される。すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、ゲストがマトリックス樹脂と実質的に非反応性であるため、ゲストが層に固定されている場合には、ゲストがマトリックス樹脂と反応すると、分散層を介した架橋構造が形成され著しい増粘やゲル形成といった問題が生ずる場合があるが、これを避けることが可能となったものである。

【0039】本発明の樹脂組成物が、食品包装用の高バリアー性フィルム用途に使用される場合は、安全性が要求される場合がある。安全性が要求される場合には有機オニウムイオンとして、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、トレオニン、セリン、プロリン、トリプトファン、システイン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リジン、アルギニン、ヒスチジン等の $\alpha$ -アミノ酸のアンモニウムイオンを使用するのが好適である。このような有機オニウムイオンは、単独でも複数種を併用して使用することもできる。

【0040】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、マトリックスの樹脂に分散される層状化合物の微分散の程度が高くなるほど、本発明の目的が効果的に達成することができる。マトリックスの樹脂に含有・分散させる場合には、本発明者らの実験によれば、含有量を灰分量として0.01~4.0重量%の範囲で選び、かつ、分散状態は含有量させた層状化合物の4.0重量%以上が厚さ0.05~1.0nmに分散させる必要があることが分かった。ここで、層状化合物の灰分量とは、試料を約1.5g精秤し、窒素雰囲気下、650℃の温度で2時間加熱、分解させ、残渣の重量より算出したものである。ただし、この条件で予め測定した純粋な熱可塑性樹脂の分解残渣により、補正した値である。

【0041】灰分量が0.01重量%未満であると、本発明の目的が効果的に達成することができず、4.0重量%を超えると比重が大きくなりすぎ、かつ、成形品の靱性が低下する場合があるため、いずれも好ましくない。この灰分量は、機械的強度・靱性の向上およびガスバリアー性の発現と、組成物の靱性のバランスの点で、好ましくは0.1~3.0重量%の範囲、更に好ましくは0.5~2.0重量%の範囲、最も好ましくは1~1.0重量%の範囲である。

【0042】本発明の熱可塑性樹脂組成物において、層状化合物の含量を灰分量として0.01~4.0重量%の範囲とするには、全熱可塑性樹脂組成物に占める層状化合物の量を0.01~8.0重量%の範囲で選べばよい。この範囲の中で好ましいのは、0.5~5.0重量%の範囲、更に好ましいのは0.5~3.0重量%の範囲、最も好ましいのは0.5~2.0重量%の範囲である。なお、粉体複合体を希釈用マスターバッチとして用いる場合には、全熱可塑性樹脂組成物に占める層状化合物の量を1.0~8.0重量%、更に好ましくは2.0~8.0重量%、最も好ましくは3.0~8.0重量%の範囲とする。

【0043】本発明の目的を効果的に達成するためには、本発明者らの実験によると、上記層状化合物の分散は、含有量させた層状化合物の4.0重量%以上を平均厚さ0.05~1.0nmの範囲とする必要があることが分かった。平均厚さ0.05~1.0nmの範囲のものが4.0重量%未満であると、成形品がフィルムの場合はガバ

リヤー性が不十分であり、好ましくは6.0重量%以上、最も好ましくは7.0重量%以上である。

【0044】本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造するには、粉体状の熱可塑性樹脂と粉体状の層状化合物との混合物に、熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件下で、剪断速度500sec<sup>-1</sup>以上の剪断および圧縮力を同時に印加する必要がある。ここで、熱可塑性樹脂の軟化温度とは、結晶性樹脂の場合には融点を、非晶性樹脂の場合にはガラス転移温度をそれぞれ意味する。熱可塑性樹脂は、前記の通り、単独でも複数種類の混合物でもよいが、後者の場合には軟化温度の最も低い樹脂の軟化温度を採用しなければならない。また、熱可塑性樹脂として、ポリフェニレンエーテルとポリアミド、ポリオレフィンとポリアミド、芳香族ポリエステルと芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステルとポリオレフィン、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンなどの場合の軟化温度は、通常連続層を形成している軟化温度を意味する。

【0045】熱可塑性樹脂の軟化温度未満の温度条件を必須とするのは、原料の熱可塑性樹脂を溶融させない範囲で加熱し、この加熱された粉体状の熱可塑性樹脂の表面ないし表層部に、高度に剪断した層状化合物を付着させることにある。ただし、粉体複合体は、熱可塑性樹脂粉体の表面に、剪断した層状化合物の全量が付着している必要はない。剪断および圧縮の印加により、熱可塑性樹脂粉体の表面ないし表層部に、層状化合物が高度に剪断し付着した粉体複合体が生成する。この粉体複合体は、比較的弱い混合効果を持つ熱可塑性樹脂の溶融装置、例えば単軸押出機による溶融混合処理においても、極めて優れた剪断分散状態を与えることから、かかる剪断傳達は粉体複合体において実質的に生成しているものと推定される。

【0046】粉体複合体を製造するには、まず、粉体状の熱可塑性樹脂と粉体状の層状化合物とを、それぞれ所定量秤量したあと、良く混合する。次いで、加熱・攪拌下、剪断と圧縮力とを印加しながら、混合する。この操作に好適な装置の例として、特開平3-42054号公報に記載されているものが挙げられる。なお、粉体状の熱可塑性樹脂には、本発明の主旨を損なわない限り、各種の樹脂添加剤、例えば、無機充填材、金属粉体、熱硬化性樹脂等の公知の非熱可塑性成分や、熱安定剤、酸化吸収剤、顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤等を配合することができる。

【0047】粉体複合体を製造する際の、剪断・圧縮する際の好ましい強度および印加時間は、原料熱可塑性樹脂の種類・形状・粒徑、層状化合物の種類・形状・粒徑・剪断性、両者の混合割合、温度条件などにより変動するが、本発明者らの実験によれば、剪断速度500sec<sup>-1</sup>以上の剪断および圧縮が必要であることが分かった。剪断速度500sec<sup>-1</sup>未満であると、層状化合物



が好ましく劈開せず、熱可塑性樹脂の粉体表面ないし表層部に均一に分散付着した粉体複合体が得られない。劈断速度  $500 \text{ sec}^{-1}$  以上の範囲で好ましいのは、 $1, 000 \sim 5, 000 \text{ sec}^{-1}$  の範囲であり、更に好ましいのは  $5, 000 \sim 40, 000 \text{ sec}^{-1}$  の範囲、最も好ましいのは  $8, 000 \sim 35, 000 \text{ sec}^{-1}$  の範囲である。ただし、過度の劈断および圧縮の印加は、層状化合物の相構造を過度に破壊し、ガスバリアー性等の本発明の目的を効果的に達成できない場合があり、好ましくない。

【0048】本発明の熱可塑性樹脂組成物において、マトリックス樹脂がポリアミド系樹脂を主体とする場合には、前記ゲスト由来の靱性、弾性率と、特に優れたガスバリアーフィルム用の樹脂組成物が得られる。これは、ポリアミド系樹脂自身の優れたガスバリアー性と、層状珪酸塩または層状リン酸塩が比較的高い結晶性を持ち、面積の広い層構造を有することによるものと推定される。また、ポリアミド系樹脂が芳香族ポリアミド樹脂の場合には、さらに優れたガスバリアー性、特に高温条件下で優れたガスバリアー性を発揮する。

【0049】粉体複合体と熱可塑性樹脂との混合、さらに上記各種の樹脂添加剤を加えて成形品製造用熱可塑性樹脂組成物とする場合、その混合方法は特に制限されるものではなく、従来から知られている各種方法を採用することができる。この工程は、粉体複合体に既に含まれている劈開した層状化合物を、熱可塑性樹脂マトリックスに分散するのが目的であり、強力な劈断混合により更なる劈断を推進するのが目的ではないからである。ただし、より良い混合分散は本発明の主旨に合致するので、二軸押出機、ブラウンダー等の比較的強い劈断を伴う方法が望ましい。

【0050】本発明の熱可塑性樹脂組成物から、目的とする成形品を製造するには、圧縮成形、射出成形、押出成形、吹込み成形、カレンダー成形などの、熱可塑性樹脂の成形技術として従来から知られている成形技術によって製造することができる。フィルムを製造する場合には、粉体複合体または粉体複合体と熱可塑性樹脂との混合物を、押出機で溶融混練し、Ｔダイまたはインフレーションダイからフィルム状に押出し、二軸方向に延伸して目的の製品フィルムが得られる。

【0051】本発明の熱可塑性樹脂組成物からは、機械部品；ガソリンタンク、ガソリンホース、インストルメンタルパネルなどの自動車部品用資材；パソコンハウジング、ファクシミリハウジング、ＴＶハウジング、ＶＴＲハウジングなどの電気機器ハウジング用資材；ポータブル電話機、ＯＡ機器、自動車計器ハウジングなどの電磁波シールド用資材；レトルト処理用食品などの包装用資材；電磁波シールドフィルムなどの電子部品包装用資材；医療用輸液バッグなどの液体包装用資材；Ｃ包装用フィルムなどの光学機器用資材など、極めて幅広い用

途において有用である。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの記載例に限定されるものではない。なお、以下の例において各種の評価試験は、次に記載の方法によった。

(1) 灰分量の測定

精秤した約  $1.5 \text{ g}$  の試料を、窒素雰囲気下、 $650^\circ\text{C}$  の温度で、２時間加熱分解し、残渣の重量より算出した。ただし、同条件下で予め純粋な熱可塑性樹脂の分解残渣量を測定し、補正した。

(2) 引張試験

ＡＳＴＭ－Ｄ 638 に準拠し、降伏強度  $YS(\text{kg}/\text{cm}^2)$  と破断伸び  $UE(\%)$  とを測定した。

(3) 光透過率

ＡＳＴＭ－Ｄ 1003 に準拠して測定した。

(4) 層状化合物の平均厚さ

日立製作所（株）製  $H7000$  透過型電子顕微鏡により超薄切片（約  $0.1 \mu\text{m}$  厚）中の層の分散状態を観察した。層状化合物の平均厚さの定量は、４万倍～１５万倍の画像の電子計算機による画像解析（バブルックドメインソフトの  $NIH \text{ Image}$ ）によって算出した。

【0053】【実施例 1～11】表 1 に示した粉体状の熱可塑性樹脂に対し、粉体状の有機ペントナイト（豊順鉱業（株）製、エスペン 74；ジメチルジステアリルアンモニウムをゲストとするモンモリロナイト、無機含量は約 60 重量％）3 重量％加え、両者を混合して混合粉体を得た。この混合粉体を、ソノカワミクロン（株）製メカノフュージョンシステム  $AM-15F$  により、表 2 に示した条件下で劈断および圧縮力を同時に印加する処理（以下、この処理を  $MF$  処理と略称する）を行い、粉体複合物を得た。 $MF$  処理の条件の詳細は、表 2 に示した通りである。得られた粉体複合物を、ラボプラスミル二軸押出機（東洋精機（株）製、直径  $25 \text{ mm}$ 、異方向回転スクリュ、回転数  $150 \text{ rpm}$ ）を用い、表 2 に示した溶融温度で溶融押出し、ペレット化した。得られたペレットを用い、スクリュ型射出成形機（日本製鋼所（株）製  $J28SA$ ）を用い（スクリュ回転数： $150 \text{ rpm}$ ）、表 2 に示したバレル温度、金型温度条件下で、 $ASTM-D638$  規格の引張試験用の試験片を成形した。各種評価試験結果を、表 3 に示す。

【0054】【比較例 1～11】【実施例 1～11】に使用した粉体状の熱可塑性樹脂と粉体状の有機ペントナイトとを、 $MF$  処理をせずに実施例 1～11 における同様の手順で混合粉体、粉体複合物、ペレット、試験片を得て、各種評価試験を行った。結果を表 3 に示す。

【0055】【比較例 12～22】【実施例 1～11】に使用した粉体状の熱可塑性樹脂に層状化合物を配合せずに、ペレット、試験片を成形し、各種評価試験を行った。結果を、表 3 に示す。

[0056]

表-1

[表1]

熱可塑性樹脂の 種類	略 号	重合度等 <sup>a)</sup>	側 定 条 件	粉体粒度 <sup>b)</sup> ( $\mu m$ )
ポリプロピレン	PP	$M I = 1.9$	ASTM D1238, 190℃, 2.16kg/cm <sup>2</sup> 荷重[g/(10分)]	<250
ナイロン6	PA6	$\eta_{rel} = 3.5$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
ナイロン66	PA66	$\eta_{rel} = 3.0$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
多量性ナイロン	PA6 <sup>c)</sup>	$\eta_{rel} = 2.0$	25℃濃硫酸、濃度1g/dl	<250
芳香族PPA-66-I	PCC	$M w = 45,000$	PS: 対照GPC, THF 溶液	<250
PPA-66-II	PBT	$[\eta] = 1.2dl/g$	30℃ $\gamma$ -ブ/DMF-THF溶液	<250
PPA-66-III	POM	$M I = 13$	2.16kg/cm <sup>2</sup> 荷重[g/(10分)] ASTM D1238, 190℃	<250
PPA-66-IV	PPE	$[\eta] = 0.47$	25℃CHCl <sub>3</sub> 、濃度0.6g/dl	<100
PPA-66-V	PPS	$M w = 223,000$	PS: 対照GPC, 1-メチル-2-ピロリジン	<250
PPA-66-VI	ACR	$M I = 6.0$	ASTM D1238, 230℃	<100
ポリスチレン	PS	$M I = 9.1$	3.8kg/cm <sup>2</sup> 荷重[g/(10分)] JTS K6870, 200℃, 5kg/cm <sup>2</sup> <100	<100

a) MI: マルトインデックス,  $\eta_{rel}$ : 相対粘度,  $M w$ : 重量平均分子量、[ $\eta$ ]: 極限粘度,  $M w$ : 重量平均分子量

b) 篩により分級したので、通過した篩の目のサイズで示した。

c) インタルン酸/テレフタル酸 (2.5/1モル比)、ヘキサメチレンジアミンを原料とする。

[0057]

表-2

[表2]

樹脂の 種類	MF処理条件		剪断速度 sec <sup>-1</sup>	溶解抽出 度 (%)	射出成形品率 (°C)	
	最高温度 (°C)	時間 (分)			バレル	金型
PP	100	20	17.200	190 <sup>a)</sup>	190	60
PA6	180	20	25.600	280	280	90
PA66	180	20	25.900	290	290	90
PA6	110	40	33.600	270	270	90
PC	190	20	18.100	290	290	90
PBT	170	20	20.100	270	250	90
POM	150	20	22.900	190	190	90
PPE	190	20	12.400	320	310	90
PPS	190	20	8.570	310	310	130
ACR	80	40	16.200	230	230	60
PS	80	40	13.600	220	220	60

a) ビスフェノールA (株) 製イソプロパノール1010とイソプロパノール168を各0.1重量%を安定剤として添加した。イソプロパノールとイソプロパノールは共に発熱剤。

[0058]

[表3]

表-3

項 目 番 号	樹脂の 号	灰分量 (wt%)	Y S (kg/cm <sup>2</sup> )	U E (%)	光透過 率 (%)	厚さ0.05-10 nmの分散物 の割合(%)
実施例1	PP	2.01	330	120	---	45
2	PA6	1.98	970	35	---	90
3	PA66	1.97	940	23	---	80
4	APA	2.02	1100	42	89	80
5	PC	1.95	660	49	85	95
6	PBT	1.98	590	27	---	70
7	POM	2.00	700	18	---	70
8	PPE	2.02	770	32	---	95
9	PPS	1.99	880	9	---	90
10	ACR	1.98	---	2	86	85
11	PSI	1.95	---	1	84	85
比較例1	PP	2.03	310	110	---	5
2	PA6	2.00	930	20	---	85
3	PA66	2.01	900	10	---	30
4	APA	1.99	1020	21	75	30
5	PC	1.96	640	22	78	20
6	PBT	1.96	570	24	---	20
7	POM	2.03	690	12	---	15
8	PBT	1.96	570	24	---	20
7	POM	2.03	690	12	---	15
8	PPE	2.01	760	14	---	35
9	PPS	2.01	870	7	---	30
10	ACR	1.97	---	2	73	20
11	PSI	1.99	---	1	71	15
12	PP	---	360	>200	---	---
13	PA6	---	820	181	---	---
14	PA66	---	830	64	---	---
15	APA	---	980	114	91	---
16	PC	---	500	130	89	---
17	PBT	---	550	>200	---	---
18	POM	---	660	45	---	---
19	PPE	---	740	46	---	---
20	PPS	---	850	11	---	---
21	ACR	---	---	3	93	---
22	PSI	---	---	1	90	---

a)降伏せず。

【0059】表-3より次のことが明らかである。

- (1) MF処理を行った樹脂組成物は(実施例1~11)、対応するMF処理を行わなかった樹脂組成物(比較例1~11)に比較して、引張試験による降伏強度YS(kg/cm<sup>2</sup>)と破断伸びUE(%)共に優れている。

- (2) また、樹脂マトリックスが透明なものの場合、MF処理を行った樹脂組成物は(実施例4、5、10および11)、対応するMF処理を行わなかった樹脂組成物(比較例4、5、10および11~11)に比較して、優れた透明性を維持している。

【0060】【実施例12】実施例2に記載した粉体状のナイロン6と、粉体状の有機ペントナイトとを、それぞれ5/25(重量%)でドライブレンドして混合粉体を得た。この混合粉体につき最高温度140℃、時間20分、剪断速度34、300sec<sup>-1</sup>なる条件でMF処理を行った。次いで、この粉体混合物(MF処理粉体)4重量%、ナイロン6ペレット6重量%、および

実施例4において使用した非晶性ナイロンペレット30重量%をドライブレンドし、押出機(単軸スクリュ:直径40mm、回転数30rpm)を用いて熔融し、Tダイからフィルム状に押し出し、厚さ25μmのフィルムを作成した。この際のフィルム化条件は、バレル温度250℃、ダイス温度250℃、樹脂温度240℃、巻き取りロール温度120℃とした。

【0061】得られたフィルムの酸素透過速度を、米国モダンコントロール社製の酸素透過率測定装置(OXT-RAN-10/50H)を用いて、温度23℃、相対湿度90%、1気圧の条件で測定した。また、フィルムのヘーズ(濁度)を日本電色工業(株)製濁度計NDH-300Aにより測定した。結果を、他の評価項目の結果とともに、表-4に示す。なお、フィルム中の灰分量は、0.59重量%であった。

【0062】【実施例13】実施例4に記載の例における粉体状の非晶性ナイロンと、粉体状の有機ペントナイトとを、それぞれ85/15(重量%)でドライブレ

ドし混合粉体を得た。この混合粉体につき、最高温度110℃、時間40分、剪断速度33、600sec.なる条件下MF処理を行った。次いで、この粉体複合物(MF処理粉体)7重量%と上記の非晶性ナイロンペレット93重量%をドライブレンドして、実施例12におけると同様の手順でフィルム化し、各種の評価試験を行った。結果を、表-4に示す。

【0063】【実施例14】攪拌機、温度計、圧力計、ヒーター、ガス注入口、助剤添加口、還流冷却器を装備した容量2リットルのオートクレーブに、メタキシレンジアミン1386g、イソフタル酸1014g、アジピン酸595g、酢酸6.10g、水2897gからなるナイロン塩水溶液を仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後昇温を開始した。内圧が2.5kg/cm<sup>2</sup>に達した時点で、オートクレーブのバルブを開き、この内圧を保持しながら水を留出させ濃縮した。濃縮中も、昇温を続け、内圧が190℃に達した時点で、オートクレーブのバルブを閉じて更に昇温を継続した。次に、内圧が14kg/cm<sup>2</sup>に達したところで再びバルブを開き、この内圧を保持しながら水を留出させ濃縮した。この濃縮中も昇温は継続し、内圧が230℃に達したところで放圧して大気圧にもどした後、更にこの温度で1時間重合反応を継続した。

【0064】反応終了後オートクレーブより取り出した芳香族ポリアミドにつき、表1のナイロン6の場合と同じ条件で測定した相対粘度は2.0で、非晶性であった。この非晶性芳香族ポリアミドをチップ化後、温度110℃で3.2時間真空乾燥を行い、粉体粒径が250μm未満の粒度に粉砕した。この粉体状の非晶性ナイロンと粉体状の有機ベンタナイトとを、それぞれ85/15(重量%)でドライブレンドし、実施例13の場合と同様の条件下MF処理を行い、次いでこの粉体複合物(MF処理粉体)7重量%と、非晶性ナイロンペレット93重量%をドライブレンドして、実施例12の場合と同様の手順でフィルム化、および各種の評価試験を行った。結果を、表-4に示す。

【0065】【実施例15】容量2リットルの容器に、りん酸60gを2N塩酸500mlに溶解したものを入れ、モーターで攪拌しながら、塩酸化ジルコニウム水塩(ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O)80gを2N塩酸250mlに溶解したものを、約60秒かけて加えた。生成したゲルを直ちに濾別し、塩化物イオンが硝酸銀試験で検出されなくなるまで洗浄した。次いで、このゲル含量を10モルリットル濃度のりん酸水溶液1000ml中に攪拌分散しながら、150℃のオイルバス上で、80時間加熱還流を継続した。生成した白色固体を濾別し、十分に水洗した後、乾燥し、広角X線散乱スペクトルを測定したところ、このものの層間距離は7.5オングストロームであり、他の鋭いピーク位置からもα-りん酸ジコニウムであることが分かった。

【0066】次いで、乾燥したα-りん酸ジコニウム20gとフェニルアラニン40gとを、2000mlの脱塩水に分散し、60℃で5時間攪拌した。これを室温で一昼夜静置し、沈降した固体を濾別し、十分に水洗した。このものの乾燥品は、熱重量分析において窒素気流中550℃まで昇温した場合、30重量%程度の重量減少が認められ、有機成分としてフェニルアラニンがインターカレーションしているものと考えられた。このフェニルアラニン変性りん酸ジコニウム10重量%と、実施例14で得られた粉体状の非晶性ナイロン90重量%とをドライブレンド混合粉体を得た。この混合粉体につき、実施例13の場合と同様の条件下MF処理を行い、次いでこの粉体複合物(MF処理粉体)10重量%、非晶性ナイロンペレット90重量%をドライブレンドして、実施例12の場合と同様の手順でフィルム化、および各種の評価試験を行った。結果を、表-4に示す。

【0067】【比較例23】実施例2に記載の例において、粉体状のナイロン6と粉体状の有機ベンタナイト粉体とを、それぞれ95/5(重量%)に変更してドライブレンドし混合粉体を得た。この混合粉体につき、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35B、直径35mm、同方向回転スクリュ、回転数150rpm)を用いて、280℃の温度で溶融押出し、ペレットを得た。次いで、このペレット20重量%、実施例12で用いたナイロン6ペレット50重量%、非晶性ナイロンペレット30重量%をドライブレンドし、以下実施例12におけると同様にフィルム化と各種評価を行った。結果を、表-4に示す。このフィルムの灰分量は、0.6重量%であった。

【0068】【比較例24】容量30リットルの容器に、25リットルの水(30℃)を入れ、これに高純度Naモンモリロナイト(クニミネ工業(株)製、クニビアF(登録商標)、メチルブルー吸着法により測定した陽イオン交換容量は120meq/100g、層間距離は12.5オングストローム)270gを加え、攪拌懸濁させた。これに、12-アミノノデカン酸84gと等モルのHClに相当する量の濃塩酸を添加して、6時間攪拌を継続した。攪拌を停止し、室温で1日静置後、固体を濾別した。得られた固体は、硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるまで大量の水で洗浄した後、40℃の温風オーブンで乾燥して粉体とした。こうして得た固体は、層間距離が17.2オングストロームに拡大していた。このモンモリロナイトの層間に12-アミノノデカン酸を挿入した固体130g、ε-カポラクトラム3021g、および6-アミノヘキサ酸320gを混合し、容量20リットルの攪拌機付きオートクレーブに封入し、内部を窒素置換した後、100℃で2時間攪拌した。次いで250℃まで昇温し、系内の水を除去しながら重合反応を進行させ、更に減圧(最高減圧度100Torr)下250℃で反応を続け、延べ6時間重

合反応を行った。窒素で復圧後、生成した組成物を抜き出しチップ化し、沸騰水抽出により水溶性低分子量物を除去した。120℃で真空乾燥したこの組成物チップ27重量%、ナイロン6チップ43重量%、および実施例12で使用した非晶性ナイロンチップ30重量%をドライブレンド後、実施例12におけると同様にフィルム化と各種評価を行った。結果を、表-4に示す。

表-4

項目 番号	炭分量 (wt%)	酸素透過速度 (cc/m <sup>2</sup> /day)	ヘーズ (%)	引張伸び (%)	厚さ0.05~0.08mmの 分散物の割合(%)
実施例12	0.59	39	1.5	240	90
" 13	0.62	12	1.6	---	80
" 14	0.60	3.5	1.6	---	85
" 15	0.62	3.9	1.6	---	80
比較例23	0.60	50	2.9	---	35
" 24	0.63	38	1.5	180	95
" 25	---	53	1.5	260	---

【0071】表-4より、次のことが明らかになる。

- (1) 実施例12と比較例23とは、同じ樹脂、添加物の組成物であり、前者がMF処理マスターバッチとしたものである。ガスバリアー性は前者が優れている。
- (2) 粘土鉱物をナイロン6の重合系中に分散する方法を採った比較例24は、ガスバリアー性は優れているが、韌性(引張伸び)は、ゲスト構造の差により実施例12よりも劣っている。
- (3) MF処理によるガスバリアー性付与効果は、実施例13~15の酸素透過速度が低レベルにあることで明白である。また、マトリックス樹脂が芳香族ポリアミドの場合や、粘土鉱物以外の無機物を用いた場合も(実施例15:りん酸ジルコニウム)、同様である。

【0072】

【発明の効果】本発明は、次のような特別に有利な効果を奏し、その工業的利用価値は極めて大である。

【0069】[比較例25] 実施例12で用いたナイロン6ペレット70重量%、非晶性ナイロンペレット30重量%をドライブレンドし、以下実施例12におけると同様にフィルム化と各種評価を行った。結果を、表-4に示す。

【0070】

【表4】

1. 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来にないナノメートルオーダーの劈開分散をした層状珪酸塩または層状りん酸塩を含み、この組成物から得られる成形品は、機械的物性のバランス、耐熱変形性、ガスバリアー性、成形表面平滑性に優れている。特にマトリックス樹脂に分散している層状塩が、有機化合物または分子性化合物のような層間のゲストを含んだ状態で分散しているので、優れた韌性を発揮する。

2. 本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造方法は、層状珪酸塩または層状りん酸塩が、剪断と圧縮力という物理的作用の利用により好適になされるため、マトリックス樹脂の種類に制限なく各種の樹脂に、汎用的に利用できる技術である。

3. 熱可塑性樹脂としてポリアミド系樹脂、特に芳香族ポリアミド類を使用してフィルムとしたときは、製品フィルムはガスバリアー性に優れている。